(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



10/532639

(43) Date de la publication internationale 6 mai 2004 (06.05.2004)

(10) Numéro de publication internationale WO 2004/037952 A1

- (51) Classification internationale des brevets7: C10L 1/06
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2003/003128
- (22) Date de dépôt international:

22 octobre 2003 (22.10.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité:

22 octobre 2002 (22.10.2002) 02/13167

- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): TOTAL FRANCE [FR/FR]; 24, Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): THE-BAULT, Michel [FR/FR]; 71, boulevard de Strasbourg, F-76600 Le Havre (FR). SAILLET, Céline [FR/FR]; Résidence Le Grand Large, 18, rue de Caux, Appartement 321, f-76310 Sainte Adresse (FR). TOURON, Raymond [FR/FR]; 10, rue d'Auvergne, f-76290 Montivilliers (FR).
- (74) Mandataires: POCHART, François etc.; Cabinet Hirsch-Pochart, 34, rue de Bassano, F-75008 Paris (FR).

- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

- (54) Title: NOVEL FUEL WITH HIGH OCTANE INDEX AND REDUCED LEAD CONTENT
- (54) Titre: NOUVEAU CARBURANT A INDICE D'OCTANE ELEVE ET A TENEUR ABAISSEE EN PLOMB
- (57) Abstract: The invention concerns a novel fuel with high octane index and reduced lead content. Said fuel has a lead content not more than 0.56 gram per liter of fuel, containing at least a first hydrocarbon base (B1) consisting essentially of isoparaffins including 4 or 5 carbon atoms, and a second hydrocarbon base (B2) consisting essentially of isoparaffins including 6 to 9 carbon atoms, and optionally at least a complement (B3) consisting essentially of alkylaromatic hydrocarbons including 6 to 11 carbon atoms, and wherein: the base B2 content in the fuel ranges between 45 vol. % and 85 vol. % and preferably between 50 vol. % and 82 vol. %, and the ratio B1/B2 of amounts in volume % ranges between 0.10 and 0.60 and preferably between 0.15 and 0.45. The invention also concerns a method for preparing said fuel and uses thereof.
- (57) Abrégé: L'invention a pour objet un nouveau carburant à indice d'octane élevé et à teneur abaissée en plomb. Il s'agit d'un carburant possédant une teneur en plomb inférieure ou égale à 0,56 gramme par litre de carburant, contenant au moins une première base hydrocarbonée (B 1) constituée essentiellement d'isoparaffines comprenant 4 ou 5 atomes de carbone, ainsi qu'au moins une deuxième base d'hydrocarbures (B2) constituée essentiellement d'isoparaffines comprenant 6 à 9 atomes de carbone, et éventuellement, au moins un complément (B3) constitué essentiellement d'hydrocarbures de type alkylaromatique comprenant 6 à 11 atomes de carbone, et dans lequel - la teneur de la base B2 dans le carburant est. comprise entre 45 % et 85 % en volume et de préférence entre 50 % et 82 % en volume, et en ce que - le rapport des quantités en % volume B1/B2 est compris entre 0,10 et 0,60 et de préférence entre 0,15 et 0,45. L'invention fournit aussi un procédé de préparation et les utilisations de ce carburant.





10

15

20

25

30

35

1

NOUVEAU CARBURANT A INDICE D'OCTANE ELEVE ET A TENEUR ABAISSEE EN PLOMB

La présente invention concerne des nouvelles formulations de carburants possédant un indice d'octane élevé et des teneurs abaissées en composés organiques du plomb, susceptibles d'être utilisées pour alimenter les moteurs à combustion interne à allumage commandé, en particulier ceux équipant les aéronefs, ou les moteurs à taux de compression élevé.

On sait que préalablement à leur mise sur le marché, les carburants destinés à alimenter les moteurs à combustion interne à allumage commandé doivent satisfaire à des caractéristiques physico-chimiques précises, pour garantir au consommateur un niveau de performances mécaniques élevé et, dans le même temps, minimiser les sources de pollution, que celles-ci soient générées par les gaz d'échappement, ou par le produit lui-même lors de sa manipulation ou de son stockage. Ces caractéristiques, qui peuvent varier sensiblement d'un carburant à un autre, doivent rester dans un domaine défini par des spécifications officielles regroupées et éditées par des organismes qualifiés, tels que l'AFNOR en France ou l'ASTM aux Etats-Unis. Parmi ces spécifications, celle portant sur l'indice d'octane, c'est à dire l'indice mesurant la valeur anti-détonante d'un carburant par comparaison à une essence dite de référence, est une caractéristique essentielle, puisqu'elle traduit les performances combustion du carburant dans les cylindres du moteur et, en particulier, sa résistance au cliquetis, c'est à dire sa résistance à une auto-inflammation en masse non contrôlée.

C'est ainsi que l'on distingue dans la technique deux types d'indices d'octane pour les essences destinées à l'alimentation des moteurs équipant les véhicules automobiles, le RON (Research Octane Number; en français, Nombre d'Octane Recherche) et le MON (Motor Octane Number; en français, Nombre d'Octane Moteur), respectivement dénommés, dans la profession, F1 et F2.

Dans le domaine de l'aviation et, plus précisément, pour les aéronefs équipés de moteurs à allumage commandé, les carburants proposés sur le marché doivent être élaborés avec soin et présenter, en particulier, une très bonne résistance au cliquetis pour des raisons évidentes de fiabilité et de sécurité de fonctionnement en altitude, et surtout compte tenu des

10

15

20

25

30

conditions sévères et particulières d'utilisation de ces moteurs, qui fonctionnent à pleine charge pendant la phase de décollage. Deux indices d'octane spécifiques ont par conséquent été définis et intégrés dans les spécifications de l'essence pour avions, à savoir :

- le MON ou indice d'octane moteur (qui remplace l'ancien indice, autrefois dénommé F3 dans la profession), visant à apprécier un fonctionnement correct de l'ensemble de la motorisation en marche normale, c'est à dire en altitude à vitesse stabilisée;
- et l'indice d'octane supercharge, encore appelé F4 ou indice de performance, traduisant les besoins de performances de combustion du moteur au décollage.

Ainsi, un carburant, dont la dénomination commerciale couramment utilisée est « AVGAS 100 LL », correspond à une essence pour moteur d'avion à pistons et à allumage commandé, dont le MON doit être, d'après la norme ASTM D910-01 (Standard Specification for Aviation Gasolines), ou la norme équivalente en Grande Bretagne DEF STAN (Defense Standard) 91-90 du 8 mai 1996, supérieur ou égal à 99,5 ; et le F4 supérieur ou égal à 130. L'abréviation « LL » signifie « Low Lead » (en français, Plomb Faible), c'est-à-dire que la teneur en plomb du carburant, provenant généralement de composés alkyles-plomb, doit être, d'après cette norme en vigueur aujourd'hui, inférieure ou égale à 0,56 gramme par litre d'essence.

Il est connu que les essences fabriquées directement par distillation du pétrole brut ne possèdent pas les caractéristiques requises, en particulier d'octane, pour leur mise directe sur le marché de l'aviation. Le raffineur doit donc, au stade de leur fabrication, procéder à un mélange de diverses bases hydrocarbonées, afin d'obtenir des produits qui, avec l'ajout éventuel d'additifs, seront conformes aux différentes spécifications exigées pour leur commercialisation. Ces bases peuvent être constituées, par exemple et de façon non limitative :

- de fractions légères de distillation contenant essentiellement des paraffines à 4 ou 5 atomes de carbone ;
- d'hydrocarbures issus de l'alkylation des gaz contenant 1 à 4 atomes de carbone, exempts de molécules aromatiques ou oléfiniques ;
- d'essences légères provenant de la distillation directe du pétrole brut, que celles-ci soient isomérisées ou non isomérisées ;
- et d'hydrocarbures contenant principalement des composés aromatiques présentant, par nature, des indices d'octane élevés.

15

20

25

30

35

Toutefois, les exigences en octane des carburants pour les moteurs d'avions étant tellement élevées qu'il n'est généralement pas possible de réaliser économiquement de tels carburants, aux spécifications requises, sans avoir recours à l'addition massive d'additifs. C'est pourquoi le raffineur ajoute couramment un composé organique du plomb afin de garantir les spécifications du MON et du F4 de l'essence de type 100LL, en accord avec la norme ASTM D910-01. Ce composé est en général du plomb tétraéthyle (C₈H₂₀Pb), en abrégé « PTE », dont la teneur dans le carburant doit être conforme à la norme et ne pas dépasser 0,56 grammes de plomb par litre d'essence.

On sait cependant que l'utilisation du plomb dans les carburants, en raison de son caractère nocif pour la santé, a été supprimée depuis le 1er janvier 2000 en Europe, et depuis le 1er janvier 1996 aux Etats-Unis, pour les essences automobiles, mais non pour les carburants destinés aux moteurs d'avions à allumage commandé, par dérogation spéciale de l'Environmental Protection Agency (EPA). Par conséquent, il est reconnu aujourd'hui, que l'essence avion demeure une importante source de pollution pour l'atmosphère.

Le problème de la diminution de la teneur en plomb dans certaines essences pour moteurs d'avions, et notamment l'avgas100LL, voire son élimination, se pose donc avec acuité et devra trouver une solution à court ou moyen terme. Toutefois, des alternatives de remplacements ont déjà été proposées, comme par exemple l'utilisation :

- d'une essence sans plomb pour avion de type 82UL (spécifiée par l'ASTM D6227-00) ou pour automobile, mais celles-ci présentent des caractéristiques anti-cliquetis insuffisantes pour pouvoir alimenter l'ensemble de la flotte existante;
- d'une composition d'essence aviation sans plomb, mais avec ajouts de composés oxygénés tels que MTBE ou ETBE, comme décrite dans le brevet WO02/22766;
- d'une essence également sans plomb formulée avec, entre autres bases hydrocarbonées connues, un alkyl ter butyl ether, une amine aromatique et optionnellement un composé du manganèse, telle que revendiquée dans le brevet WO97/44413;
- d'une formulation d'essence avion fabriquée à partir de bases classiques avec l'ajout de toluène et d'une amine aromatique pour le F4, conformément à la description du brevet WO94/25545;

10

15

20

25

30

35

- d'une essence sans plomb fabriquée avec ajout de Methylcyclopentadienyl-Manganese-Tricarbonyl (en abrégé MMT) conformément à l'enseignement des brevets EP0540297, EP0609089 et WO94/17158, ou encore ;
- une composition sans plomb pour essence avion, fabriquée avec addition de triptane, telle que décrite dans le brevet WO98/22556.

Toutes les compositions d'essences aujourd'hui proposées posent des difficultés techniques de formulation aux raffineurs, tout en générant des coûts supplémentaires par l'utilisation de nombreux additifs, ou bases hydrocarbonées spécifiques, rendue nécessaire pour compenser l'absence ou la diminution du plomb, c'est à dire le manque d'octane, et par conséquent pour atteindre les cibles spécifiée du MON et du F4. De plus, les compatibilités environnementales des différents additifs aujourd'hui utilisés n'ont pas encore été totalement démontrées ; c'est ainsi que toutes les amines aromatiques sont classées comme substances toxiques, en cas d'absorption par inhalation ou ingestion, et surtout pour la peau. Le MMT pour sa part est indexé par l'EPA comme polluant de l'air, pouvant présenter des dangers potentiels pour l'homme.

Pour fabriquer des essences avions de type 100LL, de manière économique, et présentant des risques moindres pour l'environnement, le raffineur se trouve donc confronté à l'alternative suivante :

- soit formuler des carburants à partir des bases couramment disponibles en raffinerie, mais dans lesquels les composés organiques du plomb ont été remplacés par des ajouts de différents additifs, ou bases hydrocarbonées spécifiques, de façon à obtenir un MON et un F4 conformes à la spécification en vigueur. Ces ajouts engendrant par conséquent un surcoût pour le raffineur et des possibles désagréments pour l'environnement;
- soit faire subir des traitements coûteux à différentes bases hydrocarbonées entrant dans la composition des carburants, pour augmenter leur indice d'octane et ainsi diminuer, voire supprimer le plomb, mais ces différents traitements requièrent toutefois des procédés complexes générant également un surcoût important pour le raffineur.

Les recherches effectuées par la Demanderesse dans le domaine de la fabrication des carburants, lui ont maintenant permis d'établir de façon surprenante, que la formulation précise et rigoureuse d'essences aviation, à partir de certaines bases hydrocarbonées généralement disponibles dans une

10

15

20

25

30

35

raffinerie de pétrole, permet de leur conférer un indice d'octane du type F4 suffisamment élevé, au moins égal à 130, et un MON au moins égal à 99,5 tout en réduisant de façon substantielle la teneur en composés organiques du plomb et, notamment en PTE, sans avoir recours à des additifs de substitution pourvoyeurs d'octane.

L'invention a donc pour but de proposer de nouvelles formulations de carburants pour moteurs à combustion interne et à allumage commandé, réalisées à partir d'un mélange de bases hydrocarbonées disponibles dans une raffinerie de pétrole, et contenant une quantité notablement réduite en composés organiques du plomb par rapport aux formulations de la technique antérieure, et qui confèrent à ces carburants, un indice d'octane et des caractéristiques conformes aux normes en vigueur.

A cet effet, l'invention a pour objet un carburant possédant une teneur en plomb inférieure ou égale à 0,56 gramme par litre de carburant, contenant au moins une première base hydrocarbonée (B1) constituée essentiellement d'isoparaffines comprenant 4 ou 5 atomes de carbone, ainsi qu'au moins une deuxième base d'hydrocarbures (B2) constituée essentiellement d'isoparaffines comprenant 6 à 9 atomes de carbone, et éventuellement, au moins un complément (B3) constitué essentiellement d'hydrocarbures de type alkylaromatique comprenant 6 à 11 atomes de carbone, dans lequel:

- la teneur de la base B2 dans le carburant est comprise entre 45 % et 85 % en volume et de préférence entre 50 % et 82 % en volume, et en ce que
- le rapport des quantités en % volume B1/B2 est compris entre 0,10 et 0,60 et de préférence entre 0,15 et 0,45.

A cet effet, l'invention a aussi pour objet un carburant possédant une teneur en plomb inférieure ou égale à 0,56 gramme par litre de carburant, contenant au moins une première partie d'isoparaffines comprenant 4 ou 5 atomes de carbone, ainsi qu'au moins une deuxième partie d'isoparaffines comprenant 6 à 9 atomes de carbone, et éventuellement, au moins une partie complémentaire d'hydrocarbures de type alkylaromatique comprenant 6 à 11 atomes de carbone, dans lequel:

- la teneur des d'isoparaffines comprenant 6 à 9 atomes de carbone dans le carburant est comprise entre 45 % et 85 % en volume et de préférence entre 50 % et 82 % en volume, et en ce que

10

15

20

25

30

35

6

- le rapport des quantités en % volume isoparaffines comprenant 4 ou 5 atomes de carbone/isoparaffines comprenant 6 à 9 atomes de carbone est compris entre 0,10 et 0,60 et de préférence entre 0,15 et 0,45.

Dans le présent exposé :

- on entend par « constituée essentiellement », la présence d'une quantité importante, de préférence supérieure à 70 % en volume, en composés cités dans la base hydrocarbonée correspondante;
- les teneurs en plomb sont citées par référence aux méthodes de mesure des teneurs en plomb, décrites dans les normes ASTM D3341 (méthode dite au monochlorure d'iode) ou ASTM D5059 (méthode par spectrométrie de rayons X);
- le MON et le F4, sont mesurés respectivement en accord avec les normes ASTM D2700 et ASTM D909.

Selon l'invention, le rapport des quantités en % volume B3/B2 est compris entre 0,00 et 0,60, et de préférence entre 0,00 et 0,55 ; alternativement, le rapport des quantités en % volume hydrocarbures de type alkylaromatique comprenant 6 à 11 atomes de carbone/isoparaffines comprenant 6 à 9 atomes de carbone est compris entre 0,00 et 0,60 et de préférence entre 0,00 et 0,55.

L'utilisation d'au moins les deux coupes (B1), (B2) ainsi que préférentiellement, avec au moins la coupe (B3), et leur incorporation dans les quantités relatives précitées, permet au raffineur de formuler des carburants présentant simultanément un haut indice d'octane et une teneur abaissée en plomb, inférieure ou égale à 0,56 gramme par litre, de préférence inférieure ou égale à 0,42 gramme par litre, de manière encore plus préférée, inférieure ou égale à 0,35 gramme par litre, de manière totalement préférée inférieure ou égale à 0,28 gramme par litre et idéalement égale à 0,14 gramme par litre de carburant.

En effet, les carburants selon l'invention peuvent être fabriqués à partir de bases hydrocarbonées disponibles dans une raffinerie classique, et atteindre des indices d'octane élevés, conformes aux normes les plus sévères telle que la norme ASTM D910-01, tout en présentant une teneur en plomb qui peut descendre jusqu'à 0,27 g/l, voire moins. Ainsi, avec des bases traitées de manière sévère, il est possible de formuler des carburants pour avions présentant une teneur en plomb de seulement 0,14 g/l. Le raffineur ajoute donc moins de dérivé de plomb qu'il ne le faisait auparayant.

15

20

25

30

35

Dans la présente description, on se réfère principalement aux carburants pour moteurs d'avions, mais les carburants conformes à l'invention peuvent être utilisés dans d'autres domaines que l'aviation, et notamment pour alimenter, seuls ou en mélange, les moteurs à allumage commandé de tous types de véhicules, notamment les aéronefs. L'utilisation du carburant selon l'invention est particulièrement avantageuse pour alimenter les moteurs de véhicules de compétition ou assimilés, c'est à dire pour des moteurs à taux de compression élevés, exigeant des carburants à très haut indice d'octane. Le carburant objet de la présente invention peut également être utilisé pour alimenter, seul ou en mélange, des systèmes de natures très diverses, par exemple, une unité de traitement de combustible, tel qu'un reformeur, couplé à une pile à combustible.

La première base d'hydrocarbures (B1) utilisée pour la fabrication des carburants conformes à l'invention appartient à la famille des hydrocarbures paraffiniques et peut être, par exemple, une base légère contenant au moins 80 % en volume, et de préférence au moins 90 % en volume, de molécules isoparaffiniques comprenant entre 4 ou 5 atomes de carbone et, de préférence, 5 atomes de carbone. De manière encore plus préférée, les molécules à 5 atomes de carbone sont constituées d'au moins 90 % en volume d'isopentane.

Cette base légère paraffinique peut provenir, par exemple, d'un fractionnement de la fraction la plus légère du distillat produit par la distillation atmosphérique du pétrole brut ou d'une unité d'isomérisation d'alcanes.

Avantageusement, cette coupe d'hydrocarbures peut contenir jusqu'à 10 % en volume d'isoparaffines à 4 atomes de carbone ; ces dernières étant constituées d'au moins 5 % en volume d'isobutane, quand il y a lieu d'augmenter la vaporisation du carburant pour l'alimentation du moteur à allumage commandé.

La deuxième base utilisée (B2) contient typiquement au moins 80 % en volume, et de préférence au moins 90 % en volume, d'isoparaffines contenant entre 6 et 9 atomes de carbone, et de préférence 8 atomes de carbone. Ces hydrocarbures isoparaffiniques à 8 atomes de carbone sont constitués d'au moins 70 % en volume, et de préférence au moins 75 % en volume d'isooctanes.

Une telle base d'hydrocarbures peut provenir de différents procédés de traitement du pétrole brut, généralement présents dans une raffinerie de

15

20

25

30

35

pétrole. En particulier, cette coupe d'hydrocarbures riche en isooctane, encore appelée « alkylat » dans la profession, peut être produite, par exemple, par le procédé d'alkylation de l'isobutane par des oléfines légères.

Une alternative consiste à remplacer une partie de cette coupe isoparaffinique, et réduire dans un même temps la proportion d'alkylat, qui est une base pétrolière dont le coût de fabrication est relativement élevé, par une coupe d'hydrocarbures en provenance d'une unité d'isomérisation des essences légères, ces dernières étant issues de la distillation du pétrole brut.

Le complément utilisé (B3) est une coupe d'hydrocarbures contenant 6 à 11 atomes, dont la teneur en composés aromatiques contenant 6 à 9 atomes de carbone est typiquement supérieure ou égale à 80 % en volume, et de préférence supérieure ou égale à 85 % en volume. De manière encore plus préférée, ces composés aromatiques contiennent 7 atomes de carbone et sont du toluène, dont la teneur dans le complément (B3) est supérieure ou égale à 45 % en volume, et de préférence supérieure ou égale à 50 % en volume. Cette base d'hydrocarbures utilisée dans la formulation des essences pour moteurs d'avions, provient généralement d'un procédé de fabrication, dit de « reformage » des essences, disponible en particulier, dans une raffinerie de pétrole. Ce procédé permet, grâce à un ensemble de réactions chimiques s'effectuant à haute température et sous haute pression, nécessairement en présence d'un catalyseur approprié, de transformer des molécules à chaînes droites ou cycliques contenues dans les essences les plus lourdes, par exemple produites par distillation directe du pétrole brut, en hydrocarbures ramifiés et cycliques aromatiques plus stables. Ces hydrocarbures aromatiques sont généralement appelés « réformats » dans la profession et possèdent un indice d'octane élevé.

En plus des bases (B1), (B2) et (B3), le carburant selon l'invention peut contenir de nombreuses autres bases. Celles-ci peuvent être choisies notamment parmi toutes les bases susceptibles d'entrer dans la composition des essences. Ces bases peuvent être issues des opérations classiques du raffinage (par exemple, mais non limitativement, de la distillation du pétrole brut, du craquage catalytique, de l'hydrocraquage, des procédés de réformage, de l'isomérisation, de l'alkylation...), mais aussi comporter des hydrocarbures de synthèse tels que ceux obtenus par oligomérisation d'oléfines ou par synthèse Fischer-Tropsch.

De préférence, ces bases additionnelles sont choisies parmi celles ayant un intervalle de distillation compris entre 25°C et 175°C, (déterminé

15

20

25

30

35

selon la norme ASTM D 86) et de manière encore plus préférée, compris entre 75°C et 135°C. L'homme du métier saura aisément déterminer la nature et les quantités des bases additionnelles susceptibles d'être incorporées dans le carburant selon l'invention, compte tenu de l'application à laquelle est destiné ce carburant et des bases disponibles dans la raffinerie.

Chaque base entrant dans la composition du carburant selon l'invention, c'est à dire (B1), (B2), (B3), ainsi que toute base additionnelle, peut avoir avantageusement subi en tout ou partie un traitement de désulfuration et/ou déazotation et, éventuellement, de désaromatisation, à un stade quelconque de son élaboration. Par exemple, on peut utiliser des bases qui ont été hydrotraitées dans des conditions plus ou moins sévères (comprenant une hydrodésulfuration et/ou une saturation des composés aromatiques et oléfiniques et/ou une hydrodéazotation).

Le carburant selon l'invention présente avantageusement une teneur en soufre (déterminée selon les normes ASTM D1266 ou ASTM D2622) inférieure ou égale à 500 ppm poids, de préférence inférieure ou égale à 100 ppm poids, encore plus préférentiellement, une teneur en soufre inférieure ou égale à 50 ppm poids, voire 10 ppm poids.

Le carburant selon l'invention peut contenir un ou plusieurs additifs, que l'homme du métier saura aisément choisir parmi les nombreux additifs classiquement employés pour les carburants. Le choix de ces additifs dépend essentiellement de l'application à laquelle est destiné le carburant. Citons notamment, mais non limitativement, les additifs inhibiteurs de corrosion, anti-gel ou antistatiques, les additifs améliorant les propriétés à froid, les additifs traceurs ou les additifs détergents, et leurs mélanges.

Par exemple, lorsque le carburant est destiné à une utilisation dans l'aviation, il peut entre autres contenir au moins un agent anti-oxydant choisi parmi les phénols stériquement encombrés (tels que par exemple le 2,6-di-t-butyl-4-méthylphénol (BHT), 2,6-di-t-butylphénol, et 2,4-di-méthyl-6-t-butylphénol).

La détermination des teneurs du carburant en d'éventuels autres hydrocarbures et additifs usuels, en vue de le rendre conforme aux réglementations en vigueur dans la technique ou à des caractéristiques particulières, relève de la compétence de l'homme du métier et ne pose aucun problème technique particulier.

15

20

25

30

35

L'invention concerne également un procédé de préparation du carburant à bas taux de plomb et haut indice d'octane dans lequel on procède au mélange, par des moyens connus dans la technique, d'au moins première base hydrocarbonée (B1) constituée essentiellement d'isoparaffines comprenant 4 ou 5 atomes de carbone, et d'au moins une deuxième base d'hydrocarbures (B2) constituée essentiellement d'isoparaffines comprenant 6 à 9 atomes de carbone, et de préférence, au moins un complément (B3) constitué essentiellement d'hydrocarbures de type alkylaromatique comprenant 6 à 11 atomes de carbone et, éventuellement, des additifs usuels pour ce type de carburant, en des quantités telles que :

- la teneur de la base B2 dans le carburant est comprise entre 45 % et 85 % en volume, et de préférence entre 50 % et 82 % en volume, et en ce que

- le rapport des quantités en % volume B1/B2 est compris entre 0,10 et 0,60 et de préférence entre 0,15 et 0,45.

L'invention concerne enfin l'utilisation d'un tel carburant pour réduire les émissions polluantes d'un moteur à allumage commandé. En effet, outre la réduction de la pollution due à la baisse de la teneur en plomb dans le carburant, cette dernière entraîne également la diminution de la teneur en bromure de méthyle, produit lors de la combustion de l'avgas 100LL. Ce bromure de méthyle, ayant des effets destructeurs reconnus sur la couche d'ozone de l'atmosphère, provient du dibromoéthane qui est ajouté (en anglais et dans la profession : « scavenger ») lors de la fabrication de l'essence 100LL de façon à piéger le plomb dans les cylindres du moteur, et permettre son élimination par volatilité après le cycle de combustion.

Selon un mode de réalisation, la teneur en plomb est inférieure à 0,56 gramme par litre de carburant.

Selon un mode de réalisation, la teneur de la base B2 est comprise entre 55 et 75% en volume.

Selon un mode de réalisation, la teneur de la base B1 est comprise entre 12 et 30% en volume.

Selon un mode de réalisation, le carburant comprend moins de 5% en volume de cycloparaffines comprenant 5 à 8 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation, le rapport des quantités en % volume B3/B2 est compris entre 0,1 et 0,60 et de préférence entre 0,2 et 0,45.

Selon un mode de réalisation, la teneur en plomb est inférieure ou égale à 0,26, de préférence inférieure à 0,14 gramme par litre de carburant.

15

20

25

Selon un autre mode de réalisation, la teneur en plomb est comprise entre 0,10 et 0,28, de préférence entre 0,14 et 0,26 gramme par litre de carburant.

Selon un mode de réalisation, le Pouvoir Calorifique inférieur (déterminé selon la norme ASTM D4529) est compris entre 39,1 MJ/Kg et 43,5 MJ/Kg, de préférence entre 39,1 MJ/Kg et 43 MJ/Kg, avantageusement entre 39,1 MJ/Kg et 42,2 MJ/Kg, plus avantageusement entre 39,1 MJ/Kg et 41,3 MJ/Kg.

L'abaissement de la teneur en plomb dans le carburant, conformément à l'invention, se révèle particulièrement avantageuse pour les raisons suivantes, seules ou en combinaison:

- il est conforme aux spécifications existantes et ne présente pas les inconvénients pour l'environnement des carburants usuels, destinés aux mêmes applications, pour un coût de fabrication sensiblement plus faible à ceux-ci ;
- il n'incorpore pas d'additifs pourvoyeurs d'octane autres qu'une quantité abaissée de composés organiques du plomb ;
- ses qualités environnementales sont plus adaptées aux exigences actuelles;
- son plus faible taux de plomb permet d'abaisser la teneur en scavenger; et
- il est compatible avec tous les autres carburants pour moteurs à allumage commandé.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront dans les exemples détaillés qui vont suivre, qui n'ont pas de caractère limitatif.

EXEMPLES

Exemple 1

A partir des bases hydrocarbonées B1, B2 et B3 que l'on trouve généralement dans une raffinerie de pétrole, et dont les compositions sont indiquées dans le tableau 1 ci-dessous, la Demanderesse a formulé 4 carburants (repérés C1 à C4) conformément à l'invention, et 4 autres mélanges en dehors du périmètre de l'invention (repérés C5 à C8).



12
Tableau 1 / Composition des 3 bases B1, B2 et B3

B1	Isoparaffines en C5:	95,47 % masse
ľ	Paraffines en C5, et C4:	3,34 % masse
	Oléfines en C4 et C5 :	1,19 % masse
B2	Isoparaffines en C8 :	82,87 % masse
	Isoparaffines en C6, C7 et C9:	10,02 % masse
	Isoparaffines en C5, C10 et C11:	5,75 % masse
	Paraffines en C4 et C11 :	1,29 % masse
1	Oléfines en C9 :	0,02 % masse
	Aromatiques en C11:	0,05 % masse
B 3	Aromatiques en C7 :	51,72 % masse
	Aromatiques en C8 :	26,36 % masse
	Aromatiques en C9 :	9,84 % masse
	Aromatiques en C6, C10 et C11:	1,74 % masse
	Paraffines en C4 à C11 :	2,54 % masse
1	Isoparaffines en C4 à C9 :	5,99 % masse
L	Autres:	1,81 % masse

Pour chaque carburant ainsi fabriqué, les principales caractéristiques physico-chimiques (cf. tableau 2) ont été mesurées conformément à la norme ASTM D910-01.

<u>Tableau 2 / Principales caractéristiques de l'essence avion 100LL et méthodes d'analyses correspondantes</u>

Spécifications

	ASTM D-910-01
F4 ASTM D909	min. 130,0
MON ASTM D2700	min. 99, 5
PCI MJ/Kg ASTM D4529	min. 43,5
TV (38°C,KPa) ASTM D5191	min. 38,0 max 49,0
10 % évaporés °C ASTM D86	max. 75
50 % évaporés °C ASTM D86	max. 105
90 % évaporés.°C ASTM D86	max. 135
Point Final ASTM D86	max. 170
Pb g/1 ASTM D2392	max. 0,56

PCI: Pouvoir Calorifique Inférieur, en anglais « Net Heat of Combustion »

TV: Tension de Vapeur, en anglais « Vapor Pressure»

10

Les résultats des mesures sont indiqués dans le tableau 3

<u>Tableau 3 / Fabrication des carburants et caractéristiques de ceux-ci</u> <u>suivant l'ASTM D910-01</u>

Mélanges	C1	C2	СЗ	C4	C5	C6	C7	C8	Spécifications ASTM D-910-01
B1 (% v)	21,2	21,1	12,0	17,3	37,5	70	61 5	100	7
B2 (% v)	50,8	57,9	68,7	57,5		7,0	61,5	19,8	
B3 (% v)	28,0	21,0	19,3		40,0	91,2	20,8	31,2	
20 (70 1)	20,0	1 21,0	1 19,3	25,2	22,5	1,8	17,7	49,0	J <u></u> _
B1/B2	0,42	0,36	0,17	0,30	0,94	0,07	2,96	0,63	
B3/B2	0,55	0,36	0,28	0,44	0,56	0,02	0,85	1,57	
F4	Γ	I	1						7
ASTM	150,0	130,0	131,8	120.0	1200	1000			
D909	130,0	130,0	131,0	130,0	130,9	130,8	105,7	132,3	Min. 130,0
MON	-	 	 	 				ļ	
ASTM	105,6	102,0	102,0	101,4	102,8	103,2	100,8	99,8	Min OO E
D2700			,-	-0, -	102,0	100,2	100,8	99,0	Min. 99, 5
PCI MJ/Kg								 	
ASTM	43,5	43,8	43,8	43,6	43,7	44,5	44,0	42,6	Min. 43,5
D4529					, .	'',	,•	,0	WIII. 40,0
TV									
(38°C,KPa) ASTM	48,0	49,0	38,0	43,6	69,3	34,5	100,0	42,9	Min. 38,0
D5191				,.	,-	0 .,0	100,0	12,5	Max 49,0
10 %						 			
évaporés.°C	62,2	61,6	72,0	66,4	42,8	76,1	14,6	65,9	Max. 75
ASTM D86			,0	00,1	.2,0	,.	14,0	00,9	Max. 75
50 %									
évaporés.°C	103,7	101,9	105,0	104,5	95,9	102,3	85,23	109,8	Маж. 105
ASTM D86					· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
évaporés.°C	122,7	118,9	118,2	121,3	119,2	108,8	1150	1240	1
ASTM D86	,,	110,5	110,2	121,0	119,2	100,0	115,9	134,2	Max. 135
Point Final									
°C	157,2	152,8	151,9	155,6	153,4	140,9	149,9	170,6	Max.170
ASTM D86				, .	,.	, , ,	, _	0,0	Wax.170
Pb g/l									
ASTM	0,54	0,30	0,28	0,27	0,38	0,30	0,27	0,23	Max. 0,56
D2392				-				-,	

On voit sur le tableau 3 que les carburants formulés conformément à la présente invention (C1 à C4) satisfont aux principales caractéristiques de l'ASTM D910-01 pour l'avgas 100LL. A contrario, quand la teneur en B2 dans les carburants (C5 à C8) n'est pas comprise entre 45 % et 85 % en volume, ou que le rapport B1/B2 n'est pas à l'intérieur de l'intervalle 0,10-0,60, les spécifications ne sont pas atteintes. Ce tableau enseigne également

qu'il est possible de formuler un carburant, avec une teneur en plomb égale à 0,27gramme par litre de carburant tout en respectant la norme en vigueur (C4).

Exemple 2

Cet exemple est identique à l'Exemple 1, mais les carburants C9 à C16 ont été formulés à partir de bases B1, B2 et B3 purifiées, dont les nouvelles compositions respectives sont indiquées dans le tableau 4 suivant.

Tableau 4 / Composition des 3 bases

10

5

B1	Isoparaffines en C5 :	100,00 % masse
B2	Isoparaffines en C8 : Isoparaffines en C7 :	99,97 % masse 0,03 % masse
В3	Aromatiques en C7 : Aromatiques en C5 et C8 :	99,95 % masse 0,05 % masse

Les résultats des mesures sont indiqués dans le tableau 5

10

<u>Tableau 5 / Fabrication des carburants et caractéristiques de ceux-ci suivant l'ASTM D910-01</u>

Málanga		<u> </u>	Γ.	T		Τ	<u> </u>		Spécifications
Mélanges	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	ASTM D-910-01
B1 (% v)	26,1	16,2	17,2	19,3	29,5	38,5	7,5	20,8	
B2 (% v)	47,9	83,6	68,1	54,8	28,8	43,2	89,2	30,7	
B3 (% v)	26,0	0,2	14,7	25,9	41,7	25,3	3,3	48,5	
		,		,	·	···			
B1/B2	0,54	0,19	0,25	0,35	1,02	0,89	0,08	0,68	
B3/B2	0,54	0,01	0,21	0,47	1,44	0,58	0,03	1,58	
F4	[<u> </u>					<u> </u>		
ASTM D909	155,0	134,9	130,1	130,0	130,4	132,2	130,5	142,0	Min. 130,0
MON									
ASTM	107,9	105,4	102,7	101,2	99,6	104,4	103,3	99,7	Min. 99, 5
D2700 PCI MJ/Kg	ļ	ļ	 	<u> </u>					
ASTM	40.5	44.7	44.0	40.5	40.0	4.5.5			Min. 43,5
D4529	43,5	44,7	44,0	43,5	42,8	46,7	44,6	42,4	WIII. 43,3
TV									Min. 38,0
(38°C,KPa)	48,9	38,0	38,0	39,6	52,1	67,0	25,6	39,6	Max 49,0
ASTM D5191 10 %			ļ .						
évaporés.°C	61,6	73,6	73,1	70,8	57,8	51,4	85,7	70,1	Max. 75
ASTM D86	01,0	70,0	70,1	70,0	37,8	51,7	65,7	70,1	
50 % évaporés.°C									34 105
ASTM D86	98,6	95,4	98,5	100,4	101,2	101,9	98,6	105,2	Max. 105
90 %									
évaporés.°C ASTM D86	102,1	95,6	99,1	101,8	106,0	109,1	96,0	107,3	Max. 135
Point Final									
°C	111,9	103,3	108,2	111,9	117,1	118,7	104,5	119,5	Max.170
ASTM D86		•			,				
Pb g/l									
ASTM D2392	0,54	0,28	0,18	0,14	0,14	0,23	0,17	0,14	Max. 0,56
1/2032	L			_				L	L

Comme dans l'Exemple 1, les carburants formulés conformément à la présente invention (C9 à C12) satisfont aux principales caractéristiques de l'ASTM D910-01 pour l'avgas 100LL. De plus, avec l'emploi de bases purifiées, la teneur de 0,14 gramme de plomb par litre de carburant peut être atteinte (C12), tout en garantissant les spécifications de l'essence 100 LL. A contrario, quand la teneur de la base B2 dans les carburants (C13 à C16) n'est pas comprise entre 45 % et 85 % en volume, et que le rapport B1/B2 n'est pas à l'intérieur de l'intervalle 0,10-0,60, les spécifications ne sont pas atteintes.

Exemple 3

Compte tenu que le « CRC-unleaded Aviation gasoline Developement Group » a envisagé dans son rapport préliminaire du 18 novembre 1999, une éventuelle décontrainte de la spécification du Pouvoir Calorifique inférieur de l'essence 100LL, pouvant aller jusqu'à plusieurs pourcents de la valeur nominale, la Demanderesse a établi les domaines de formulations pour des carburants répondant aux spécifications de l'ASTM D910-01, pour différentes teneurs en 0.plomb, et plusieurs valeurs du PCi minimum, variant de 43,5 à 39,1 MJ/Kg, quand ces carburants sont fabriqués avec des bases industrielles de type raffinerie de pétrole, ou des produits purifiés. Les résultats sont présentés dans les tableaux 6 et 7

1/ Bases industrielles.

Les bases B1, B2 et B3 ont les caractéristiques physico chimiques conformes au tableau 1 ci-dessus.

Tableau 6 / Domaines de formulations de l'essence 100LL à partir de bases industrielles, pour différentes teneurs en plomb et plusieurs valeurs du PCi minimal.

2	0	
•	•	

10

15

			DUSTRIELL			
PCi (ASTM D4529	>= 43,5	>= 43,0	>= 42,6	>= 42,2	>= 41,3	>= 39,1
% décontraint	0	-1%	-2%	-3%_	-5%	-10%
Teneur en Pb	Marie Racional Marie	Salaha Salaha Salaha	Complete of a School	Laste & Last of the state	Action to the last	N. Levin and S. Charles
(g/l de carburant)		İ	l			
0,00	D0	D0	D0	D0	D0	D0
80,0	D0	D0	D0	D0	D0	D0
0,09	D0	D0	D0	D0	D0	D0
0,10	D0	D0	D0	D0	D0	D0
0,11	D0	D0	D0	D0	D0	D0
0,12	D0	D0	D0	D0	D0	D0
0,13	D0	D0	D0	D0	D0	D0
0,14	D0	D0	D0	D0	D0	D0
0,15	D0	D0	D0	D0	D0	D0
0,16	D0	D0	D0	D0	D0	D0
0,17	D0	D0	D0	D0	D0	D0
0,18	D0	D0	D0	D0	D0	D0
0,24	D0	D0	D0	D0	D0	D0
0,25	D0	D0	D0	D0	D0	D0
0,26	D0	D0	D0	D0	D0	DO
0,27	D1	D4	D7	D9	D12	D13
0,28	D2	D5	D8	D10		D14
0,56	D3	D6		D11		D15

30

25

D0 signifie qu'il n'y a pas de domaine possible de formulation d'une essence 100LL respectant les caractéristiques principales de la norme ASTM D910-01.

On voit sur le tableau 6 qu'avec des bases ou coupes d'hydrocarbures d'origine pétrolière, disponibles généralement dans une raffinerie de pétrole, telles que définies dans le tableau 1, la plus petite teneur en plomb admissible pour fabriquer un carburant répondant à la norme en vigueur, est de 0,27g/l (D1), quelle que soit la valeur retenue du PCi minimal entre 43,5 et 39,1 MJ/Kg (D4, D7, D9, D12 et D13).

10

2/ Bases purifiées

Les caractéristiques physico-chimiques des bases B1, B2 et B3 sont indiquées dans le tableau 4 ci-dessus.

Tableau 7 / Domaines de formulations de l'essence 100LL à partir de bases 15 purifiées, pour différentes teneurs en plomb et plusieurs valeurs du PCi minimal.

		BASES	PURIFIEES			
PCI (ASTM D4529 % décontraint	o l	>= 43,0 -1%	>= 42,6 -2%	>= 42,2 -3%	>= 41,3 -5%	>= 39, -10%
Teneur en Pb (g/l de carburant)		Acting the control of	ATTEMATICAL STATES	7-10-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1		
0,00	D0	D0	D0	D0	D0	D0
0,08	D0	D0	D0	D0	D0	D0
0,09	D0	D0	D19	D26	D38	D39
0,10	D0	D8	D20	D27		D40
0,11	.D0	D9	D21	D28		D41
0,12	D0	D10	D22	D29		D42
0,13	D0	D11	D23	D30		D43
0,14	D1	D12	D24	D31		D44
0,15	D2	D13	D25	D32		D45
0,16	D3	D14		D33		D46
0,17	D4	D15		D34		D47
0,18	<u>D5</u>	D16		D35		D48
0,28	D6	D17		D36		D49
0,56	D7	D18		D37		D50

35

D0 signifie qu'il n'y a pas possibilité de formuler une essence 100LL respectant les caractéristiques principales de la norme ASTM D910-01.

On voit sur le tableau 7, qu'avec des produits purifiés, tels que définis dans le tableau 4 ci-dessus, il est possible de formuler une essence avion contenant 0,14g/l de plomb (D1), tout en respectant les caractéristiques définies dans la norme en vigueur de l'essence avion 100LL. De plus, cette

15

teneur minimale de plomb atteint 0,10 g/l (D8) quand la valeur du PCi minimal est diminuée à 43,0 MJ/Kg (décontrainte de 1 %), elle est de 0,09 g/l (D19) pour une valeur du PCi minimal de 42,6 MJ/Kg (décontrainte de 2 %) et moins, jusqu'à 39,1 MJ/Kg (décontrainte 10 %). Le fait de caractériser le PCi minimal à 1 % au-dessous de la valeur de la norme actuelle permet de baisser la teneur en plomb d'environ 28 %, cette baisse est de 36 % quand le PCi minimal est décontraint de 2 % et plus.

Les carburants ainsi fabriqués, conformément à l'invention, présentent divers avantages, seuls ou en combinaison:

- ils possèdent un indice d'octane élevé, répondant ainsi à la spécification en indices d'octane F4 et MON de l'essence avion 100LL, sans nécessité d'ajouts supplémentaires d'additifs pourvoyeurs d'octane;
- ils sont respectueux de l'environnement, car ils contiennent moins de composés organiques du plomb et de scavenger ;
 - ils sont moins chers à fabriquer ;
- ils permettent de réduire l'impact de la pollution du plomb sur la santé des êtres vivants ;
 - enfin, ils sont compatibles avec les autres hydrocarbures équivalents.

15

35



19 <u>REVENDICATIONS</u>

- 1.- Carburant possédant une teneur en plomb inférieure ou égale à 0,56 gramme par litre de carburant, contenant au moins une première base hydrocarbonée (B1) constituée essentiellement d'isoparaffines comprenant 4 ou 5 atomes de carbone, ainsi qu'au moins une deuxième base d'hydrocarbures (B2) constituée essentiellement d'isoparaffines comprenant 6 à 9 atomes de carbone, et éventuellement, au moins un complément (B3) constitué essentiellement d'hydrocarbures de type alkylaromatique comprenant 6 à 11 atomes de carbone, dans lequel:
- la teneur de la base B2 dans le carburant est comprise entre 45 % et 85 % en volume et de préférence entre 50 % et 82 % en volume, et en ce que
- le rapport des quantités en % volume B1/B2 est compris entre 0,10 et 0,60 et de préférence entre 0,15 et 0,45.
- 2.- Carburant selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en plomb est inférieure à 0,56 gramme par litre de carburant.
- 3.- Carburant selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la teneur de la base B2 est comprise entre 55 et 75% en volume.
 - 4.- Carburant selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que la teneur de la base B1 est comprise entre 12 et 30% en volume.
- 5.- Carburant selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend moins de 5% en volume de cycloparaffines comprenant 5 à 8 atomes de carbone.
- 6.- Carburant selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la première base (B1) comprend au moins 80 % en volume, et de préférence au moins 90 % en volume, d'isoparaffines à 5 atomes de carbone.
 - 7.- Carburant selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les isoparaffines à 5 atomes de carbone sont constituées d'au moins de 90 % en volume d'isopentane.

30

- 8.- Carburant selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la teneur en isoparaffines à 4 atomes de carbone dans la base (B1) est inférieure ou égale à 10 % en volume.
- 9.- Carburant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la deuxième base (B2) comprend au moins 80 % en volume, et de préférence au moins 90 % en volume, d'isoparaffines à 8 atomes de carbone.
- 10. Carburant selon la revendication 9, caractérisé en ce que les isoparaffines à 8 atomes de carbone sont constituées d'au moins 70 % en volume, et de préférence au moins 75 % en volume d'isooctanes.
- 11.- Carburant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le complément (B3) comprend au moins 80 % en volume, et de préférence au moins 85 % en volume de composés aromatiques contenant 6 à 9 atomes de carbone.
- 12.- Carburant selon la revendication 11, caractérisé en ce que les hydrocarbures aromatiques sont constitués d'au moins 45 % en volume, et de préférence au moins 50 % en volume de toluène.
 - 13.- Carburant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce le rapport des quantités en % volume B3/B2 est compris entre 0,00 et 0,60 et de préférence entre 0,00 et 0,55.
 - 14.- Carburant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce le rapport des quantités en % volume B3/B2 est compris entre 0,1 et 0,60 et de préférence entre 0,2 et 0,45.
 - 15.- Carburant possédant une teneur en plomb inférieure ou égale à 0,56 gramme par litre de carburant, contenant au moins une première partie d'isoparaffines comprenant 4 ou 5 atomes de carbone, ainsi qu'au moins une deuxième partie d'isoparaffines comprenant 6 à 9 atomes de carbone, et éventuellement, au moins une partie complémentaire d'hydrocarbures de type alkylaromatique comprenant 6 à 11 atomes de carbone, dans lequel :

- la teneur des isoparaffines comprenant 6 à 9 atomes de carbone dans le carburant est comprise entre 45 % et 85 % en volume et de préférence entre 50 % et 82 % en volume, et en ce que
- le rapport des quantités en % volume isoparaffines comprenant 4 ou 5 atomes de carbone/isoparaffines comprenant 6 à 9 atomes de carbone est compris entre 0,10 et 0,60 et de préférence entre 0,15 et 0,45.
- 16.- Carburant selon la revendication 15, caractérisé en ce que la teneur en plomb est inférieure à 0,56 gramme par litre de carburant.
- 17.- Carburant selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce que la teneur des isoparaffines comprenant 6 à 9 atomes de carbone dans le carburant est comprise entre 55 et 75% en volume.
- 18.- Carburant selon la revendication 15, 16 ou 17, caractérisé en ce que la teneur des isoparaffines comprenant 4 ou 5 atomes de carbone dans le carburant est comprise entre 12 et 30% en volume.
- 19.- Carburant selon l'une des revendications 15 à 18, caractérisé en ce qu'il comprend moins de 5% en volume de cycloparaffines comprenant 5 à 8 atomes de carbone.
 - 20.- Carburant selon l'une des revendications 15 à 19, caractérisé en ce le rapport des quantités en % volume hydrocarbures de type alkylaromatique comprenant 6 à 11 atomes de carbone/isoparaffines comprenant 6 à 9 atomes de carbone est compris entre 0,00 et 0,60 et de préférence entre 0,00 et 0,55.
- 21.- Carburant selon l'une des revendications 15 à 20, caractérisé en ce le rapport des quantités en % volume hydrocarbures de type alkylaromatique comprenant 6 à 11 atomes de carbone/isoparaffines comprenant 6 à 9 atomes de carbone est compris entre 0,1 et 0,60 et de préférence entre 0,2 et 0,45.
- 22.- Carburant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que sa teneur en plomb est inférieure ou égale à 0,42 gramme par litre de carburant, de préférence à 0,28 gramme par litre de carburant.



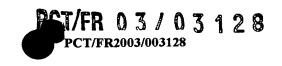
15



- 23.- Carburant selon l'une des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que sa teneur en plomb est inférieure ou égale à 0,26, de préférence inférieure à 0,14 gramme par litre de carburant.
- 24.- Carburant selon l'une des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que sa teneur en plomb est comprise entre 0,10 et 0,28, de préférence entre 0,14 et 0,26 gramme par litre de carburant.
- 25.- Carburant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que son indice d'octane F4 est égal ou supérieur à 130.
 - 26.- Carburant selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisé en ce que son Pouvoir Calorifique inférieur (déterminé selon la norme ASTM D4529) est supérieur ou égal à 39,1 MJ/Kg, et de préférence supérieur ou égal à 43,5 MJ/Kg.
 - 27.- Carburant selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisé en ce que son Pouvoir Calorifique inférieur (déterminé selon la norme ASTM D4529) est compris entre 39,1 MJ/Kg et 43,5 MJ/Kg, de préférence entre 39,1 MJ/Kg et 43 MJ/Kg, avantageusement entre 39,1 MJ/Kg et 42,2 MJ/Kg, plus avantageusement entre 39,1 MJ/Kg et 41,3 MJ/Kg.
- 28. Procédé de préparation d'un carburant à bas taux de plomb et haut indice d'octane dans lequel on procède au mélange, d'au moins une première base hydrocarbonée (B1) constituée essentiellement d'isoparaffines comprenant 4 ou 5 atomes de carbone, et d'au moins une deuxième base d'hydrocarbures (B2) constituée essentiellement d'isoparaffines comprenant 6 à 9 atomes de carbone, et éventuellement d'un complément (B3) constitué essentiellement d'hydrocarbures de type alkylaromatique comprenant 6 à 11 atomes de carbone en des quantités telles que :
 - la teneur de la base B2 dans le carburant est comprise entre 45 % et 85 % en volume et de préférence entre 50 % et 82 % en volume, et en ce que
- le rapport des quantités en % volume B1/B2 est compris entre 0,10 et 0,60 et de préférence entre 0,15 et 0,45.



15



23

- 29.- Procédé selon la revendication 28 pour la préparation d'un carburant selon l'une des revendications 1 à 27.
- 30.- Utilisation du carburant selon l'une des revendications 1 à 27 pour alimenter, seul ou en mélange, un moteur à allumage commandé d'aéronef.
 - 31.- Utilisation du carburant selon l'une des revendications 1 à 27 pour alimenter, seul ou en mélange, un moteur à allumage commandé de véhicule de compétition ou assimilé.
 - 32.- Utilisation du carburant selon l'une des revendications 1 à 27 pour alimenter, seul ou en mélange, une unité de traitement de combustible, tel qu'un reformeur, couplé à une pile à combustible.

33.- Utilisation du carburant selon l'une des revendications 1 à 27 pour réduire les émissions polluantes d'un moteur à allumage commandé.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int	onal	Application No
	FR	03/03128

A.	CL	ASS	FICAT	ION	OF	SUBJ	ECT	MAT	TER
ŤF	7	7	C	I O L	1/	SUBJI 06			

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) $IPC \ 7 \ C10L$

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	FR 2 830 259 A (TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION) 4 April 2003 (2003-04-04) the whole document	1-10, 13-22, 25-32
X	US 2002/045785 A1 (COOPER JOHN HARDY ET AL) 18 April 2002 (2002-04-18) paragraphs '0008!-'0010!,'0018!,'0021!,'0028!,'0029!, '0034!,'0042!-'0044!,'0046!,'0052!,'0058!, '0119!; examples 34-36,42; table 12 -/	1-31,33

X Further documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed in annex.
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 16 March 2004	Date of mailing of the international search report 30/03/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Authorized officer Keipert, 0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

rnt print pr

		FR 03/03128
	ntion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02 22766 A (BP OIL INT ;CLARK ALISDAIR QUENTIN (GB)) 21 March 2002 (2002-03-21) cited in the application page 2, line 14 - line 32 page 4, line 19 -page 9, line 28 page 10, line 12 - line 24 page 16, line 1 - line 4 table 2	1-4, 6-18, 20-30,33
X	WO 01 70914 A (IDEMITSU KOSAN CO ;AKIMOTO TAKASHI (JP); HIRANO HIROSHI (JP); IIZU) 27 September 2001 (2001-09-27) & EP 1 266 949 A	1-4,6-8, 13, 15-18, 20, 22-24, 29,32
	18 December 2002 (2002-12-18) paragraphs '0007!-'0012!; examples 1,7	
X	US 2 576 071 A (ALBERT HOWES DONALD ET AL) 20 November 1951 (1951-11-20)	1-8,13, 15-20, 22-24, 28,29
	examples 1-6,8-10	
X	US 2 944 003 A (RUEDISULJ WILHELMUS M J ET AL) 5 July 1960 (1960-07-05)	1,2,4, 6-8,13, 15,16, 18,20, 22-24, 28,29
	column 3, line 53 - line 60 	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte	mal Application No	
	FR 03/03128	

		-					
Patent docu cited in search			Publication date		Patent family member(s)		Publication date
FR 28302	59	A	04-04-2003	FR	2830259	A1	04-04-2003
US 20020	- 45785	A1	18-04-2002	US	2003183554	A1	02-10-2003
				ΑT	205523	T	15-09-2001
				AU	715896		10-02-2000
				AU	4878397		10-06-1998
				CA	2272331		28-05-1998
				DE	69706707		18-10-2001
				DE	69706707	T2	11-07-2002
				DK		T3	07-01-2002
				EP	0948584		13-10-1999
				ES		T3	16-02-2002
				WO	9822556		28-05-1998
				GB	2334262		18-08-1999
				NO	992312		13-07-1999
				NZ	335632		26-01-2001
				PT	948584	T	28-03-2002
				ZA	9710316		14-05-1999
				AT		Ť	15-11-2003
				AU	753443		17-10-2002
				AU	3158099		18-10-1999
				CA	2325748	A1	30-09-1999
				CN	1301291	T	27-06-2001
				DE	69912757	D1	18-12-2003
				EG	22450	Α	26-02-2003
				EP	1359207	A1	05-11-2003
				EP	1068282	A1	17-01-2001
				GB	2350372	A,B	29-11-2000
				WO	9949003		30-09-1999
				ID	26367	Α	14-12-2000
				NZ	507073		20-12-2002
				TW	445294	В	11-07-2001
WO 02227	66	Α	21-03-2002	AU	8230101		26-03-2002
		. .		WO	0222766 	A1 	21-03-2002
WO 01709	14	Α	27-09-2001	JP	2001262163		26-09-2001
				AU	4276701		03-10-2001
				EP	1266949		18-12-2002
				WO	0170914		27-09-2001
				US 	2003145514	A1 	07-08-2003
HC OFFC	71	Α	20-11-1951	NONE			
US 25760							

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deq	_ ∋ Int	ernationale No
P	R	03/03128

A.	CLASS	EMENT I	DE	L'OB	JET	DE	LA	DEMANDE
r	TR 7	C1	ΛI	1/0	16			

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C1B 7 C10L

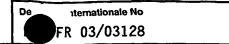
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	FR 2 830 259 A (TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION) 4 avril 2003 (2003-04-04) le document en entier	1-10, 13-22, 25-32
X	US 2002/045785 A1 (COOPER JOHN HARDY ET AL) 18 avril 2002 (2002-04-18) alinéas '0008!-'0010!,'0018!,'0021!,'0028!,'0029!, '0034!,'0042!-'0044!,'0046!,'0052!,'0058!, '0119!; exemples 34-36,42; tableau 12	1-31,33
	-/	

Yolr la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais	document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mals cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'Invention X* document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément Y* document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive iorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier &* document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
16 mars 2004	30/03/2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Fonctionnaire autorisé
Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Keipert, O

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE



		FR 03/03128
C.(suite) D	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	
Catégorie °	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages p	ertinents no. des revendications visée
X	WO 02 22766 A (BP OIL INT ;CLARK ALISDAIR QUENTIN (GB)) 21 mars 2002 (2002-03-21) cité dans la demande page 2, ligne 14 - ligne 32 page 4, ligne 19 -page 9, ligne 28 page 10, ligne 12 - ligne 24 page 16, ligne 1 - ligne 4 tableau 2	1-4, 6-18, 20-30,33
X	WO 01 70914 A (IDEMITSU KOSAN CO ;AKIMOTO TAKASHI (JP); HIRANO HIROSHI (JP); IIZU) 27 septembre 2001 (2001-09-27)	1-4,6-8, 13, 15-18, 20, 22-24, 29,32
	& EP 1 266 949 A 18 décembre 2002 (2002-12-18) alinéas '0007!-'0012!; exemples 1,7	
X	US 2 576 071 A (ALBERT HOWES DONALD ET AL) 20 novembre 1951 (1951-11-20)	1-8,13, 15-20, 22-24, 28,29
•	exemples 1-6,8-10	
X	US 2 944 003 A (RUEDISULJ WILHELMUS M J ET AL) 5 juillet 1960 (1960-07-05)	1,2,4, 6-8,13, 15,16, 18,20, 22-24, 28,29
	colonne 3, ligne 53 - ligne 60	20,25

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Det	∋ Internationale No	
	FR 03/03128	

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2830259	A	04-04-2003	FR	2830259 A1	04-04-2003
US 2002045785	A1	18-04-2002	US	2003183554 A1	02-10-2003
			ΑT	205523 T	15-09-2001
	•		AU	715896 B2	10-02-2000
			AU	4878397 A	10-06-1998
			CA	2272331 A1	28-05-1998
			DE	69706707 D1	18-10-2001
			DE	69706707 T2	11-07-2002
			DK	948584 T3	07-01-2002
			EP	0948584 A1	13-10-1999
			ES	2164333 T3	16-02-2002
			WO	9822556 A1	28-05-1998
			GB	2334262 A ,B	18-08-1999
			NO	992312 A	13-07-1999
			NZ	335632 A	26-01-2001
			PT	948584 T	28-03-2002
			ZA	9710316 A 254160 T	14-05-1999 15-11-2003
			AT AU	753443 B2	17-10-2003
			AU	3158099 A	18-10-1999
			CA	2325748 A1	30-09-1999
			CN	1301291 T	27-06-2001
			DE	69912757 D1	18-12-2003
			EG	22450 A	26-02-2003
			EP	1359207 A1	05-11-2003
			ĒP	1068282 A1	17-01-2001
			GB	2350372 A ,B	29-11-2000
			WO	9949003 A1	30-09-1999
			ID	26367 A	14-12-2000
			NZ	507073 A	20-12-2002
			TW	445294 B	11-07-2001
WO 0222766	Α	21-03-2002	AU	8230101 A	26-03-2002
			WO	0222766 A1	21-03-2002
WO 0170914	Α	27-09-2001	JP	2001262163 A	26-09-2001
			AU	4276701 A	03-10-2001
			EP	1266949 A1	18-12-2002
			WO	0170914 A1	27-09-2001
		نسبت ساعت جو ر	US	2003145514 A1	07-08-2003
US 2576071	Α	20-11-1951	AUC	UN	
US 2944003	Α	05-07-1960	AUC	LIN	